

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-328170

(43)Date of publication of application : 28.11.2000

(51)Int.Cl.

G22C 29/08
B22F 1/02
B22F 3/14
B22F 3/24
B22F 7/00
B22F 7/08
C01B 21/064
G22C 29/02
G22C 29/04

(21)Application number : 11-140344

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 20.05.1999

(72)Inventor : MORIGUCHI HIDEKI
IKEGAYA AKIHIKO

(54) CUBIC BORON NITRIDE-CONTAINING HARD MEMBER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the subject member hard to fall, having sufficient densiness of the metallic structure and excellent in wear resistance by composing it of a specified volume % of cubic boron nitride particles, and the balance cemented carbide or cermet and providing it with a coating layer composed of a metal selected from the group VIa elements, Re, or the like, an alloy composed of elements such as the group IVa and Va elements, carbides, or the like.

SOLUTION: This member contains 3 to 50 vol.% cubic boron nitride particles and has one or more coating layers of a metal selected from the group VIa elements in the Periodic Table, Re, Os, or the like, an alloy consisting of two or more kinds of elements among the group IVa, Va and VIa elements in the Periodic Table, Al and Si and a compd. of the carbides, nitrides, oxides, or the like, of the group IVa, Va and VIa elements in the Periodic Table, Al and Si or the solid solutions thereof, or the like. The m.p. of this coating layer is $\geq 1300^{\circ}\text{C}$, the average particle diameter D of the cubic boron nitride particles is 0.1 to 100 μm , and in the case the thickness of the coating layer is defined as (d), k, i.e., the value of $((0.5D+d)/0.5D)^3$ is 1.002 to 1.5.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-328170

(P2000-328170A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000. 11. 28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 2 2 C 29/08		C 2 2 C 29/08	4 K 0 1 8
B 2 2 F 1/02		B 2 2 F 1/02	A
			D
3/14		7/00	K
3/24		7/08	A
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願平11-140344	(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番33号
(22) 出願日	平成11年 5 月20日 (1999. 5. 20)	(72) 発明者	森口 秀樹 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
		(72) 発明者	池ヶ谷 明彦 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
		(74) 代理人	100078813 弁理士 上代 哲司 (外 2 名)
		F ターム (参考)	4K018 AB04 AC03 AD06 AD07 AD14 BA11 BB04 BC22 BC28 DA18 EA22 FA24 JA07 JA22 KA14

(54) 【発明の名称】 立方晶窒化硼素含有硬質部材及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 超硬合金又はサーメットをマトリックスとした際に、立方晶窒化硼素粒子が非常に脱落しにくく、金属組織の緻密性が十分であって、耐摩耗性に極めて優れた立方晶窒化硼素含有硬質部材とその製造法を提供する。

【解決手段】 立方晶窒化硼素粒子と、残部が超硬合金又はサーメットからなり、前記立方晶窒化硼素粒子が3～45体積%含有され、かつ周期率表のⅥa族元素、レニウム (R e)、オスミウム (O s)、ロジウム (R h)、イリジウム (I r)、白金 (P t) から選ばれた金属、周期率表のⅣa、Ⅴa、Ⅵa族元素、アルミニウム (A l)、シリコン (S i) から選ばれた2種以上の元素からなる合金、周期率表のⅣa、Ⅴa、Ⅵa族元素、A l、S iの炭化物、窒化物、酸化物、珪化物、硼化合物又はこれらの固溶体から選ばれた化合物から選ばれた少なくとも1つの被覆層を有している。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 立方晶窒化硼素粒子と、残部が超硬合金またはサーメットからなり、前記立方晶窒化硼素粒子が 3～45 体積%含有され、かつ周期率表の VIa 族元素、レニウム (Re)、オスミウム (Os)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir)、白金 (Pt) から選ばれた金属、周期率表の IVa、Va、VIa 族元素、アルミニウム (Al)、シリコン (Si) から選ばれた 2 種以上の元素からなる合金、周期率表の IVa、Va、VIa 族元素、アルミニウム (Al)、シリコン (Si) の炭化物、窒化物、酸化物、珪化物、硼化物又はこれらの固溶体から選ばれた化合物から選ばれた少なくとも 1 つの被覆層を有し、該被覆層の融点が 1300℃以上であって、前記立方晶窒化硼素粒子の平均粒径 D が 0.1～100 μm であり、前記被覆層の厚さを d としたとき $((0.5D + d) / 0.5D)^3$ の値 K が 1.002～1.5 であり、立方晶窒化硼素が準安定な条件で焼結法により作製されたことを特徴とする立方晶窒化硼素含有硬質部材。

【請求項 2】 前記 K の値が 1.01～1.2 であることを特徴とする請求項 1 に記載の立方晶窒化硼素含有硬質部材。

【請求項 3】 前記立方晶窒化硼素粒子の粒内に含まれる不純物量が 0.3 重量%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の立方晶窒化硼素含有硬質部材。

【請求項 4】 前記立方晶窒化硼素粒子の平均粒径が 30 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の立方晶窒化硼素含有硬質部材。

【請求項 5】 前記被覆層が、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、タングステン (W)、チタン (Ti)、カーボン (C)、ボロン (B)、窒素 (N) の少なくとも 1 つを含有していることを特徴とする請求項 1 に記載の立方晶窒化硼素含有硬質部材。

【請求項 6】 前記立方晶窒化硼素粒子の含有量が 10～30 体積%であることを特徴とする請求項 1 に記載の立方晶窒化硼素含有硬質部材。

【請求項 7】 前記立方晶窒化硼素含有硬質部材の立方晶窒化硼素粒子含有量が 30 体積%以下であり、かつ、ビッカース硬度が 2500 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の立方晶窒化硼素含有硬質部材。

【請求項 8】 前記立方晶窒化硼素含有硬質部材中に、WS₂、MoS₂、黒鉛などの潤滑性物質が含有されていることを特徴とする請求項 1 に記載の立方晶窒化硼素含有硬質部材。

【請求項 9】 前記立方晶窒化硼素含有硬質部材が WC 基超硬合金、鋼の少なくとも 1 つに接合されていることを特徴とする請求項 1 に記載の立方晶窒化硼素含有硬質部材。

【請求項 10】 前記立方晶窒化硼素含有硬質部材が、ダイヤモンド、ダイヤモンドライクカーボン (DL

C)、立方晶窒化硼素の少なくとも 1 つで被覆されてなることを特徴とする請求項 1 に記載の立方晶窒化硼素含有硬質部材。

【請求項 11】 前記立方晶窒化硼素粒子を除いて、WC およびまたは Ti の炭化物、窒化物又は炭窒化物と、鉄族金属からなる結合相金属とを 100 重量%としたとき、前記鉄族金属の含有量が 2～20 重量%であることを特徴とする請求項 1 に記載の立方晶窒化硼素含有硬質部材。

【請求項 12】 立方晶窒化硼素粒子に周期率表の VIa 族元素、レニウム (Re)、オスミウム (Os)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir)、白金 (Pt) から選ばれた金属、周期率表の IVa、Va、VIa 族元素、アルミニウム (Al)、シリコン (Si) から選ばれた 2 種以上の元素からなる合金、周期率表の IVa、Va、VIa 族元素、アルミニウム (Al)、シリコン (Si) の炭化物、窒化物、酸化物、珪化物、硼化物又はこれらの固溶体から選ばれた化合物から選ばれた少なくとも 1 つを被覆し、前記立方晶窒化硼素粒子の平均粒径 D が 0.1～100 μm であり、前記被覆層の厚さが、被覆層の厚さを d としたとき $((0.5D + d) / 0.5D)^3$ の値 K が 1.002～1.5 であるように被覆した立方晶窒化硼素粒子 3～45 体積%と、タングステンカーバイド (WC) 粉末、窒化チタン (TiN) 粉末、炭窒化チタン (TiCN) 粉末、炭化チタン (TiC) 粉末から選ばれた少なくとも一種の硬質化合物と鉄族金属からなる結合相金属粉末とを混合し、成型し、鉄族金属が液相を生成する温度以上、かつ立方晶窒化硼素が準安定な条件で焼結法により作製されたことを特徴とする立方晶窒化硼素含有硬質部材の製造方法。

【請求項 13】 前記焼結が温度 1300～1450℃、その保持時間が 10 秒以上 30 分以内、加圧力が 5～100 MPa で通電加圧焼結することを特徴とする請求項 12 に記載の立方晶窒化硼素含有硬質部材の製造方法。

【請求項 14】 前記通電加圧焼結が 1～100 msec の矩形パルス電流を用いることを特徴とする、請求項 13 に記載の立方晶窒化硼素含有硬質部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は超硬合金又はサーメットに立方晶窒化硼素粒子を含有させた硬質部材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、WC 基超硬合金はその優れた靱性、耐摩耗性によりその適用分野を大幅に広げてきている。また、立方晶窒化硼素焼結体も超硬合金を大幅に上回る耐摩耗性により、その適用分野を増やしてきている。

【0003】

しかしながら従来の立方晶窒化硼素焼結体

は超高压発生装置により製造されるため製造コストが高く、また立方晶窒化硼素焼結体の形状面の制約が大きい上、その強度、靱性が超硬合金と比較して劣り、優れた性能を発揮できるのは限定された用途のみであった。

【0004】これに対して、特開昭60-33336号公報、特開平2-302371号公報では超高压装置を用いずに製造することが提案された。これは、立方晶窒化硼素が熱力学的に安定でない圧力、温度条件で立方晶窒化硼素含有硬質部材を焼結する方法である。

【0005】しかしながら、この超高压装置を用いずに製造した立方晶窒化硼素含有硬質部材は、その組織の緻密性が十分でなく、立方晶窒化硼素粒子が破壊、脱落しやすいといった問題点や低強度であるといった問題点を有していた。そこで、上記問題点を解決するため、WC基超硬合金の母体相（マトリックス）中に立方晶窒化硼素粒子を分散したものを通電加圧で焼結するに際して、WC基超硬合金に液相が生成する条件下で短時間で製造する方法（特開平9-194978号公報）が提案された。これにより、立方晶窒化硼素含有硬質部材の組織が緻密で、立方晶窒化硼素粒子が破壊や脱落現象を起こしにくく、したがって、ある程度耐摩耗性に優れた立方晶窒化硼素含有硬質部材を安価に製造することができる。

【0006】また、立方晶窒化硼素粒子とマトリックスとの結合力を高める技術としては、立方晶窒化硼素粒子に被覆層を設ける方法が従来より数多く提案され、特に立方晶窒化硼素砥石用材料として検討されている。しかし、これらの提案はマトリックスが1300℃よりも融点の低い物質を含有しない純粋な超硬合金やサーメットに関するものではなく、また、焼結された立方晶窒化硼素含有硬質部材の緻密性が不十分なものであり、結果的に強度も十分ではなかった。

【0007】さらに、前記特開平2-302371号公報には、立方晶窒化硼素粒子に被覆層を設け、立方晶窒化硼素をグラファイト型相（六方晶）に相転移を促進しない無機材料の原料を焼結することが提案されている。しかし、本発明のように、立方晶窒化硼素を六方晶に相転移させる触媒作用を有する鉄族金属を含むマトリックス材料と立方晶窒化硼素粒子の複合材料を、立方晶窒化硼素を六方晶に相転移させずに安価に焼結するために好適な被覆膜質、被覆膜厚、焼結条件（特に焼結圧力、焼結時間）に対する最適化は不十分であった。

【0008】また、前記特開平9-194978号公報、特開平5-239585号公報には、立方晶窒化硼素と同じ高压安定型であるダイヤモンド粒子に被覆層を設け、鉄族金属を含むWC基超硬合金との複合材料を製造することが提案されている。しかし、これらの提案における超硬質粒子サイズに応じた被覆膜厚、被覆膜質、焼結条件に関する最適化は不十分で、耐摩耗部材として使用した場合、立方晶窒化硼素粒子の脱落による耐摩耗性の劣化が見られるケースがあった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】このため、組織の緻密性をさらに向上させ、立方晶窒化硼素粒子と超硬合金又はサーメットからなるマトリックスとの結合力を向上させることにより、さらに広い分野に立方晶窒化硼素含有硬質部材を応用することが望まれている。

【0010】本発明は、超硬合金又はサーメットをマトリックスとした際に、立方晶窒化硼素粒子が非常に脱落しにくく、金属組織の緻密性が十分であって、耐摩耗性に極めて優れた立方晶窒化硼素含有硬質部材とその製造方法の提供を課題としたものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】立方晶窒化硼素粒子と、残部が超硬合金又はサーメットからなり、前記立方晶窒化硼素粒子が3～50体積%含有され、かつ周期率表のⅥa族元素、レニウム（Re）、オスmium（Os）、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）、白金（Pt）から選ばれた金属、周期率表のⅣa、Ⅴa、Ⅵa族元素、アルミニウム（Al）、シリコン（Si）から選ばれた2種以上の元素からなる合金、周期率表のⅣa、Ⅴa、Ⅵa族元素、Al、Siの炭化物、窒化物、酸化物、珪化物、硼化物又はこれらの固溶体から選ばれた化合物から選ばれた少なくとも1つの被覆層を有している。そして、被覆層の融点が1300℃以上であって、前記立方晶窒化硼素粒子の平均粒径Dが0.1～100μmであり、前記被覆層の厚さをdとしたとき $(0.5D+d)/0.5D$ の値Kが1.002～1.5である。

【0012】本願において、超硬合金とは、WCを主体としてⅣa、Ⅴa、Ⅵa族元素の炭化物、窒化物、炭窒化物及び又はこれらの固溶体から選ばれた少なくとも1種を硬質相とし、鉄族金属からなる結合相からなる焼結体のことである。また、サーメットとはTiN、TiCN、TiCのいずれかを主体としてⅣa、Ⅴa、Ⅵa族元素の炭化物、窒化物、炭窒化物及び又はこれらの固溶体から選ばれた少なくとも1種を硬質相とし、鉄族金属からなる結合相からなる焼結体のことである。

【0013】さらに、前記立方晶窒化硼素含有硬質部材中に、WS₂、MoS₂、黒鉛などの潤滑性物質が含有されていると好ましい。これは、本発明の立方晶窒化硼素粒子はマトリックス中に島のように不連続で存在しているため、50%よりも多い立方晶窒化硼素粒子を含有する材料よりも相手材に対する攻撃性が高くなるが、WS₂、MoS₂、黒鉛などの潤滑性物質が含有されていることで、相手攻撃性を低下できるためである。さらに、発生した摩耗粉による凝着現象が防げ、耐摩耗性をより向上させることができる。なお、通常、WS₂、MoS₂を超硬合金に含有させて、超硬合金が緻密化する温度で焼結すると、WS₂、MoS₂は分解し、ほとんど焼結体中に残存させることはできないが、本願発明の条件で焼結

することにより、これらの潤滑性物質を多量に残存させた焼結体の作製が容易になる。さらに好ましくは、本願発明の立方晶窒化硼素粒子に行う被覆処理を WS_2 、 MoS_2 にも実施することによって、生成した液相から保護することができるので、さらに WS_2 、 MoS_2 の残存率を高くすることができる。

【0014】ここで、立方晶窒化硼素粒子の平均粒径を $0.1 \sim 100 \mu m$ としたのは、 $0.1 \mu m$ よりも小さいと立方晶窒化硼素粒子を添加した効果が得られにくく、また、被覆層を立方晶窒化硼素粒子に形成することが難しいためであって、また、 $100 \mu m$ よりも大きくすると耐摩材料として、本発明の材料を使用した場合に、相手材に傷をつけることが予想され、好ましくないためである。特に好ましいのは $30 \mu m$ 以下のときである。この立方晶窒化硼素粒子の粒径範囲は、センタレスブレード、ベアリング加工用工具、ゲージ類、レースセンター、吸着ノズルなどの耐摩耗、摺動用材料として好適で、精密機械部品や加工精度を向上させるガイドパッドなどの耐摩部品や製缶用工具として優れている。

【0015】立方晶窒化硼素粒子としては、立方晶窒化硼素粒内の不純物量が 0.3 重量%以下、好ましくは 0.2 重量%以下であるものが好ましい。これは、超硬合金及び又はサーメットに液相が生成する温度で焼結される本材料にとって立方晶窒化硼素粒子の劣化を制御する上で好ましいためである。

【0016】つまり、不純物量が 0.3 重量%よりも多いと、高温での焼結時に立方晶窒化硼素粒内で立方晶窒化硼素と不純物との間で熱膨張係数のミスマッチが生じ、立方晶窒化硼素粒子の破壊もしくは粒内に発生したキレツや歪みに伴う耐摩耗性の低下を招きやすいためである。ここでいう不純物とは Al 、 Si 、 Fe 、 Ni 、 Co 、 Mg 、 Li 、 Mn 、 Ta 、 Cu 、 Ca などの金属元素のことである。この現象は、本発明の好ましい製造方法である通電加熱焼結による急速加熱、急速冷却に基づく焼結条件下で特に起こりやすく、重要な制御ポイントである。なお、立方晶窒化硼素粒子内の不純物量は少ない程好ましいが、 0.01 重量%よりも高純度の立方晶窒化硼素は高価であるので本発明のねらいの一つである安価な材料とするためには、不純物が $0.01 \sim 0.3$ 重量%の立方晶窒化硼素粒子を用いることが好ましい。さらに、各焼結体の立方晶窒化硼素粒子中に含まれる不純物量を、マトリックスである硬質合金を酸で溶かして除去後、立方晶窒化硼素粒子を熔融塩を用いて溶解し、さらに、酸を加えて水溶液とし、誘導結合プラズマ発光分析法により測定したが、原料時に含まれていた不純物量と大きな変化がないことも確認できた。

【0017】また、立方晶窒化硼素粒子の含有量を $3 \sim 45$ 体積%としたのは、 3 体積%よりも立方晶窒化硼素粒子の含有量が少ないと立方晶窒化硼素含有硬質部材の耐摩耗性向上の効果が小さく、 45 体積%よりも多いと

立方晶窒化硼素含有硬質部材の強度の低下が著しくなるためである。特に好ましいのは、立方晶窒化硼素粒子の含有量が $10 \sim 30$ 体積%のときである。立方晶窒化硼素粒子の含有量を 30 体積%以下とし、さらに立方晶窒化硼素粒子の分散を均一にすることで立方晶窒化硼素含有硬質部材の硬度をビッカース硬度で 2500 以下、好ましくは 2000 以下とすると、立方晶窒化硼素含有硬質部材の靱性、強度を非常に高めることができる。これは、立方晶窒化硼素粒子の含有量、分散性を制御することで、立方晶窒化硼素含有硬質部材の硬度をマトリックスである超硬合金とほぼ同一の硬度とすることができるためである。このように、硬度を超硬マトリックス並みにした場合でも耐摩耗性は超硬合金又はサーメット単体と比べてはるかに高く、超高圧焼結立方晶窒化硼素の耐摩耗性に迫るものにできるという驚くべき結果が得られた。なお、立方晶窒化硼素含有硬質部材の硬度をビッカース硬度で 2500 以下、好ましくは 2000 以下としたのは、超硬マトリックスのビッカース硬度は結合相量を極小にした場合でも 2500 が上限であり、超硬合金としての優れた靱性、強度を実現するためには 2000 以下が好ましいためである。

【0018】本願発明では、マトリックスに超硬合金、サーメットを用いているが、これらの材料は鉄族金属を含有し、これらの金属は焼結体の靱性向上、焼結性向上に有用である。ところが、鉄族金属は立方晶窒化硼素に対して、六方晶に相転移させる触媒作用を有し、焼結体の硬度低下を招きやすい。特にこの触媒作用は鉄族金属が液相化したときに顕著であり、この液相に立方晶窒化硼素粒子が直接接触することを防ぎつつ、しかもマトリックスとの結合力を高めることが必要となる。また、立方晶窒化硼素粒子は極めて硬質であり、両者が直接に接触する個所が存在すると応力集中しやすく、破壊の起点となりやすいため、被覆層を設けることが有用となる。

【0019】そこで立方晶窒化硼素粒子の被覆層は、液相温度において、溶解しないことがまず第1の要件である。次の要件は、鉄族金属との濡れ性が優れていることである。濡れ性が優れているということは、鉄族金属との結合力が高いという意味である。本願発明における被覆層は、このような観点から選択されたものである。

【0020】被覆層としては、周期率表の VIa 族元素、 Re 、 Os 、 Rh 、 Ir 、 Pt から選ばれた金属、周期率表の IVa 、 Va 、 VIa 族元素、 Al 、 Si から選ばれた2種以上の元素からなる合金、周期率表の IVa 、 Va 、 VIa 族元素、 Al 、 Si の炭化物、窒化物、酸化物、珪化物、硼化物又はこれらの固溶体から選ばれた化合物であって、中でも Cr 、 W 、 Mo 、 $Cr-Mo$ 、 $Ti-Ta$ 、 $Ti-Mo$ 、 $Nb-V$ 、 $Ti-Al-V$ 、 TiC 、 TiN 、 Al_2O_3 、 SiC 、 WC 、 $MoSi_2$ 、 $TiBN$ 、 $TiAlN$ 、 $TiZrN$ などの金属、合金、化合物が好ましい。これらの材料は、融点または分解温

度が1300℃以上であり、被覆層の融点より焼結温度を低くすることが肝要である。

【0021】次に $((0.5D+d)/0.5D)^3$ の値(K)を導入した理由であるが、前述のように立方晶窒化硼素粒子に被覆層を設けることは多数提案されている。しかし、立方晶窒化硼素粒子と超硬合金又はサーメットマトリックスとの結合力および焼結性、そして立方晶窒化硼素含有硬質部材の耐摩耗性をより一層高めるためには、立方晶窒化硼素粒子1個の体積に応じて最適な被覆層体積を設定することが必要であることが判明した。これは、本発明の硬質部材中では立方晶窒化硼素粒子の含有量が50%より少なく、液相焼結時にはマトリックスである超硬合金やサーメットの海の中に、立方晶窒化硼素粒子が島のように浮いている状態であるため、特に重要なことである。

【0022】そこで、被覆層厚みを含む立方晶窒化硼素粒子の体積を立方晶窒化硼素粒子の体積で除した値であるKを導入し、その数値を最適化したものである。なお、数値限定理由であるが、Kが1.002よりも小さいと被覆層の効果が得られにくいためマトリックスとの保持力を確保できず、1.5よりも大きくすると均一な被覆層を得難くなって特性がばらつきやすくなる上、厚い被覆層が邪魔となり立方晶窒化硼素粒子やマトリックス原料の充填密度を上げることが難しくなり、焼結性の低下すなわち緻密度の低下を招くため、このように限定した。特に好ましいKの値は1.01~1.2のときである。

【0023】このような被覆層を形成する方法としては、スパッタリング法やイオンプレーティング法などの物理蒸着法や化学蒸着法その他、メッキ法や、浸漬法が挙げられる。なお、厚い被覆層を有する立方晶窒化硼素粒子同士がブリッジングすることにより、立方晶窒化硼素粒子やマトリックス原料の充填密度が低下する場合がある。この現象は立方晶窒化硼素粒子の含有量が多い場合に発生しやすくなり、立方晶窒化硼素粒子の含有量が多くなりすぎると、優れた耐摩耗性を有する硬質部材を製造する上で障害となる。

【0024】このため、立方晶窒化硼素の含有量は10~30体積%であるときに特に優れた耐摩耗性を発揮できる。これは10体積%よりも少ないと耐摩耗性の向上効果が小さく、30体積%よりも多いと前述の理由で緻密化しにくくなり、本材料の強度低下が著しくなるためである。

【0025】本発明の超硬合金およびまたはサーメットは液相を生成する焼結温度で焼結されることが好ましい。好ましい焼結温度は1300~1450℃で、特に好ましいのは1300~1400℃である。また、前記焼結温度での保持時間が10秒以上30分以内、加圧力が5~100MPaの条件で通電加圧焼結して製造されるのが好ましい。

【0026】ここで、液相を生成する焼結温度での保持時間を10秒以上30分以内としたのは、10秒よりも保持時間が短いと緻密化が不十分であり、30分よりも長いと立方晶窒化硼素の六方晶窒化硼素への変態が起こりやすい為である。特に好ましいのは1分以上10分以内である。また、加圧力は5~100MPaの条件が好ましい。これは加圧力が5MPaよりも低いと立方晶窒化硼素含有硬質部材のマトリックスの緻密化が起こりにくく、100MPaよりも高い圧力であると特殊な焼結形式が必要となり製造コストが増大するためである。

【0027】なお、前記通電加圧焼結が電流ON時間が1~100msec、電流OFF時間が1msec以上である矩形パルス電流を用いて行われた場合には、非常に緻密で立方晶窒化硼素粒子の脱落が生じにくい立方晶窒化硼素含有硬質部材を得ることができる。

【0028】前記被覆層中にはCo、Ni、W、Ti、C、B、Nから選ばれた少なくとも一種の元素が拡散していると、立方晶窒化硼素とマトリックスである硬質合金との結合力が向上する。特にCo、Niが拡散した効果は大きく、これらの拡散は1~100msecの矩形パルス電流を用いた通電加圧焼結により得られやすい。本願は、液相を用いて焼結することが好ましいが、液相の成分であるCo、Niとその中に溶解しているW、Ti、C、Nが被覆層中へ拡散する。またB、Nは、立方晶窒化硼素からも拡散する。Co、Ni、W、Ti、C、B、Nの拡散は被覆層の全厚みにわたって起こっていることが望ましい。

【0029】本願で得られた立方晶窒化硼素含有硬質部材は、焼結後に加工されて他の超硬合金や鋼等に接合されて実際に利用される。しかしながら、化学的に安定な立方晶窒化硼素粒子を含有し、その粒子表面の被覆層が加工により除去されるので、ロウ付けなどが困難となる。特に、立方晶窒化硼素含有量が多い場合に顕著である。そこで、発明者はさらに検討を加え、焼結時に立方晶窒化硼素含有硬質部材の原料と超硬合金又は鋼とを直接に接触させて焼結して焼結と同時に接合する方法を見出した。

【0030】前記立方晶窒化硼素含有硬質部材がWC基超硬合金、鋼の少なくとも1つに接合されていると、熱膨張係数の関係から立方晶窒化硼素含有硬質部材に圧縮残留応力が生じて強靱化されるとともに、ロウづけや溶接施工が不要もしくは容易となり、本発明による立方晶窒化硼素含有硬質部材の適用分野を広げることができる。

【0031】また、前記硬質部材にダイヤモンド、ダイヤモンドライクカーボン(以下Diamond Like carbonを以下DLCと称す。)、立方晶窒化硼素の少なくとも1つの被覆層は、前記硬質部材中の立方晶窒化硼素粒子を核として成膜されるため、非常に密着力に優れたものとなる。この結果、硬質部材全面がダ

イヤモンド、DLC、立方晶窒化硼素の少なくとも1つで被覆されることにより、優れた耐摩耗性、潤滑性を示す。特にDLCを被覆した際には、被覆層が平滑で潤滑性に優れるため剥離が生じにくく、耐摩耗部材として非常に優れた性能が得られる。この優れた密着力は硬質部材中の立方晶窒化硼素粒子と超合金及び又はサーメットからなるマトリックスの結合力が本発明により高められていることで、特に優れた性能を得ることができたものである。

【0032】なお、前記立方晶窒化硼素粒子を用いて、WC及び又はTiの炭化物、窒化物又は炭窒化物と、鉄族金属からなる結合相金属とを100重量%としたとき、前記鉄族金属の含有量が2〜50重量%であると、立方晶窒化硼素粒子をバインディングするマトリックスとして優れた靱性、強度、硬度、焼結性、耐熱亀裂性を有するため優れており、特に好ましいのは前記鉄族金属の含有量が2〜20重量%であるときである。特にこの鉄族金属量のマトリックスを用いた場合、高圧力が負荷される環境で優れた耐摩耗性を得る事ができる。

【0033】

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的な実施例及びその他の比較例を示す。

(試験例1) まず、実施例1〜5、併せて比較例1〜4を示す。平均粒径5 μ mのWC粉末、平均粒径1 μ mのCr₃C₂粉末及び平均粒径2 μ mのCo粉末を準備し、WC粉末とCo粉末、Cr₃C₂粉末をCo量が10重量%、Cr₃C₂量が0.7重量%となるように秤量し、その粉末をアトライターを用いて粉碎混合し、WC-0.7重量%Cr₃C₂-10重量%Co粉末を得た。

【0034】次に平均粒径0.5 μ mの立方晶窒化硼素粒子に、TiNをPVD法で被覆した。なお、前記K(被覆層厚)の値が比較例1では1.001、実施例1では1.002、実施例2では1.01、実施例3では1.2、実施例4では1.3、実施例5では1.4、比較例2では2.0、比較例3では3.4となるように被覆した。なお、立方晶窒化硼素粒子には、粒内の不純物量が0.3重量%である立方晶窒化硼素を用いた。そして、この被覆した立方晶窒化硼素粒子が25体積%となるように、前記WC-0.7重量%Cr₃C₂-10重量%Co粉末にボールミルを用いて混合した。

【0035】このようにして準備した粉末を内径30mmの黒鉛型に充填し、0.01トル(Torr)以下の真空中で圧力30MPaを付加しながら、直流電流の通電で加圧焼結した。昇温パターンは6分間で1320℃まで昇温、その温度で3分間保持して、40℃/minの速度で冷却した。このようにして得られた焼結体のサイズは直径30mm、厚み10mmの円板の焼結体で、割れもなく良好な外観を呈していた。

【0036】これらの焼結体の黒皮を除去して、実施例1〜5及び比較例1〜3について、比重をアルキメデス

法で測定し、理論密度に対する割合を求めた。実施例1〜5及び比較例1の焼結体は理論密度に対する割合が95%以上の緻密度を有していたが、比較例2、3の試料は理論密度に対する割合がそれぞれ89%と79%と低い緻密度を示した。

【0037】次に、実施例1〜5及び比較例1〜3の焼結体から縦10mm、横20mm、高さ10mmの焼結体を切り出し、この焼結体に平均粒径20 μ mのSiC粉を5kg/cm²の圧力で60分間サンドブラストし、摩耗量の測定を行った。

【0038】比較例4として、実施例1〜5及び比較例1〜3と同じ前述のWC-0.7重量%Cr₃C₂-10重量%Co粉末材料(立方晶窒化硼素粒子含まず)を同様の条件で通電加圧焼結し、この焼結体の摩耗量を100としたときの、実施例1〜5及び比較例1〜3の焼結体の摩耗量割合を表1中に記載した。

【0039】

【表1】

No.	K値	摩耗量割合	抗折力 (Kg/mm ²)
比較例 1	1.001	159	121
実施例 1	1.002	34	289
実施例 2	1.01	11	320
実施例 3	1.2	16	305
実施例 4	1.3	25	261
実施例 5	1.4	28	197
比較例 2	2.0	92	73
比較例 3	3.4	121	45
比較例 4	立方晶窒化硼素粒子含まず	100	340

【0040】また、実施例1〜5及び比較例1〜4の焼結体から縦3mm、横4mm、高さ12mmの試験片をワイヤカット装置、平研を用いて切り出し、三点曲げ抗折力試験を行った。その結果も表1中にあわせて示す。

【0041】表1の結果より、立方晶窒化硼素粒子にK値が1.002〜1.4となるTiNを被覆した実施例1〜5は優れた耐摩耗性と強度を示すことが確認できた。中でもK値が1.01〜1.2である実施例2〜3は特に優れた性能を示した。

【0042】また、耐摩耗性を評価したサンプルの摩耗部を垂直に切断し、摩耗部を詳細に評価したところ、K値が1.001の比較例1の試料では立方晶窒化硼素の存在が多く観察され、K値が1.4を越える比較例2、3の試料では凝集物が塊状に脱落したような痕跡が確認できた。これは緻密化が不十分なため立方晶窒化硼素粒

子の凝集体が脱落しやすく、耐摩耗性が低下したものと考えられた。

【0043】(試験例2) 実施例6、7は、実施例2、3と同じ組成、同じTiN被覆層厚の粉末を内径30mmの黒鉛型に充填し、0.01トル(Torr)以下の真空中で圧力30MPaを負荷しながら、ON時間が80msec、OFF時間が20msecの矩形パルス電流で通電加圧焼結した。昇温パターンは6分間で1320℃まで昇温、その温度で3分間保持して、50℃

/minの速度で冷却した。

【0044】この実施例6、7の焼結体の耐摩耗性と抗折力を、実施例1～5、比較例1～4と同様にして測定した。その結果を表2中に示す。実施例6、7の焼結体は実施例2、3よりも優れた耐摩耗性と強度を示すことが判明した。

【0045】

【表2】

No.	K値	摩耗量割合	抗折力 (Kg/mm ²)
実施例 6	1.01	6	323
実施例 7	1.2	9	312

【0046】この理由を調べるため、実施例2、3、6、7の焼結体のTEM(Transmission Electron Microscope)観察用試料を作製し、TiN被覆層の状態をEDXにより評価した。その結果、実施例6、7のTiN被覆層には被覆層全厚みにわたってCoが拡散しており、この拡散したCoによって立方晶窒化硼素粒子とWC基超硬合金のマトリックスとの結合力が高まり、優れた耐摩耗性を示したものと考えられた。

【0047】(試験例3) 実施例8～14については、平均粒径9μmの立方晶窒化硼素粒子を準備し、Wを0.15μmの厚さで被覆した立方晶窒化硼素粉末(K値1.09)と、Wを3μm被覆した粉末(K値4.63)を準備し、試験例1と同様にして準備したWC-0.7重量%Cr₃C₂-10重量%Co粉末に、立方晶窒化硼素粒子が0、5、10、15、20、30、40、50体積%となるように配合して、特に立方晶窒化硼素粒子の分散性が良くなるように長時間ボールミルで混合した。なお、立方晶窒化硼素粒子には、粒内の不純物量が0.2重量%である立方晶窒化硼素を用いた。

【0048】この粉末を試験例1と同様にして、内径30mmの黒鉛型に充填し、0.01トル(Torr)以下の真空中で圧力40MPaを負荷しながら、ON時間が99msec、OFF時間が1msecの矩形パルス

電流で通電加圧焼結した。昇温パターンは10分間で1380℃まで昇温、その温度で1分間保持して、20℃/minの速度で冷却した。このようにして作製した焼結体(実施例8～14、比較例5)の摩耗量を試験例1と同様にして測定した。また、これらの焼結体のビッカース硬度を50kg荷重で測定した。

【0049】その結果を表3に示す。表3の結果より、K値が1.09の試料はK値が4.63である試料よりも耐摩耗性に優れること、また、K値が1.09の試料の中で、立方晶窒化硼素粒子含有量が10～30体積%である実施例9～12は、特に優れた耐摩耗性を示すことが判明した。また、立方晶窒化硼素粒子の含有量が30体積%以下である実施例8～12の試料のビッカース硬度は約1550kg/mm²と立方晶窒化硼素粒子を含有しない比較例5と同等の硬度であることが判明した。そこで、実施例8～14、比較例5の焼結体の研削面に対して垂直方向から直径20mmの超硬ボールを用いて10ジュール(J)のエネルギーで20回衝撃を加えた。その結果、実施例13、14は大破したのに対し、実施例8～12、比較例5の焼結体には全く欠けが見られなかった。

【0050】

【表3】

No.	立方晶窒化硼素粒子 含有量 (体積%)	摩耗量割合		ビッカース硬度 (kg/mm ²)
		K=1.09	K=4.63	
実施例 8	5	21	68	1550
実施例 9	10	8	51	1555
実施例 10	15	6	43	1560
実施例 11	20	4	62	1565
実施例 12	30	6	70	1560
実施例 13	40	13	92	2010
実施例 14	50	62	145	2530
比較例 5	0	100	100	1545

【0051】(試験例4) 次に実施例15について示す。すなわち、材質がSCM435である直径100mm、厚み10mmの鋼の円板を内径100mmの黒鉛型に挿入し、その上にWC-30重量%Co粉末を充填した。そして、平均粒径100 μ mの立方晶窒化硼素粒子にTiCを0.8 μ mの厚さで被覆した立方晶窒化硼素粉末(K値1.06)が25体積%となるように、WC-20重量%Co粉末と混合した粉末を、前記WC-30重量%Co粉末の上に充填して、0.01トル(Torr)以下の真空中で圧力20MPaを負荷しながら、ON時間が99msec、OFF時間が1msecの矩形パルス電流で通電加圧焼結した。なお、立方晶窒化硼素粒子には粒内の不純物量が0.05重量%である立方晶窒化硼素を用いた。

【0052】昇温パターンは30分間で1340℃まで昇温、その温度で10分間保持して、20℃/minの速度で冷却した。このようにして得た円板状の焼結体は、鋼部の厚みが10mm、WC-30重量%Coの焼結体部分の厚みが5mm、立方晶窒化硼素粒子含有超硬部材部分の厚みが5mmであった。試験片断面を鏡面研磨し、光学顕微鏡で観察した結果、各層間は亀裂の発生もなく、しっかりと接合されていることが判明した。

【0053】次の実施例16は、実施例15の立方晶窒化硼素粒子含有超硬部材の層と同じ組成の粉末材料のみを直径100mmの黒鉛型に直に挿入し、実施例15と同じ焼結方法で厚み15mmの焼結体を作製した。

【0054】次に、実施例15、16の焼結体の上面(実施例15では立方晶窒化硼素粒子含有部に相当)の黒皮をダイヤモンド砥石を用いて除去し、これらの面に対して垂直方向から直径20mmの超硬ボールを用いて、10ジュール(J)のエネルギーで50回衝撃を加えた。

【0055】その結果、実施例15には小さな欠けがみられたものの大破していないのに対して、実施例16は大破していることが判明した。これは、実施例15では、超硬部分の層が鋼に接合されていたため、熱膨張係

数の関係から立方晶窒化硼素を含有する超硬部材の層の表面部のWCに約500MPaの圧縮残留応力が導入され、強靱化されたことと、発生した亀裂の進展が下層の強靱な超硬合金の焼結体層で止められた結果、大破しなかったが、実施例16では超硬、鋼との接合がなく、表面に圧縮残留応力の発生もなかったことから大破したものと考えられる。

【0056】(試験例5) 実施例15の試験片の立方晶窒化硼素粒子を含有する超硬部材の層にさらにPVD(Physical Vapor Deposition)法でDLCを3 μ mの厚さで被覆した実施例17の試験片、CVD(Chemical Vapor Deposition)法で立方晶窒化硼素を3 μ mの厚さで被覆した実施例18の試験片を作製した。試験例1と同様にして作製したWC-3重量%Co粉末を試験例4の条件で通電加圧焼結し、比較例6の試料とした。

【0057】そして、実施例15、16、17、18及び比較例6の試料を、ピンオンディスク試験機を用いて、相手材をSUJ2ボール、試験片の回転速度を3m/min、圧力を10ニュートン(N)として、60分間、大気中で摩耗量と動摩擦係数の測定を行った。実施例15、16の摩耗量比と、動摩擦係数は同じであった。なお、摩耗量の測定結果は、比較例6の試験片の摩耗量を100とした摩耗量割合で表した。

【0058】

【表4】

No.	摩耗量割合	摩耗係数
実施例 15	4	0.21
実施例 16	4	0.21
実施例 17	2	0.12
実施例 18	1	0.17
比較例 6	100	0.31

【0059】その結果を表4に示す。表4の結果より、DLC及び立方晶窒化硼素を被覆した実施例17、18は非常に優れた耐摩耗性と非常に低い動摩擦係数を示すことが明らかである。

【0060】(試験例6) 平均粒径 $5\mu\text{m}$ のTiCN-20重量%WC-10重量%TaC固溶体粉末に平均粒径 $1\mu\text{m}$ のNi及びCo粉末がそれぞれ8重量%にな

るように配合して、その粉末をアトライターにより混合粉碎した。次に平均粒径 $5\mu\text{m}$ の立方晶窒化硼素粒子に表5に示すKの値が1.12の被覆層を設けた。すなわち、実施例19はTiCN、実施例20、21はMo、実施例22はNbを、被覆厚さ $0.1\mu\text{m}$ 被覆した。

【0061】

【表5】

No.	摩耗量割合	被覆層	被覆層の形成方法	被覆層厚さ(μm)
実施例 19	4	TiCN	スパッタリング	0.1
実施例 20	6	Mo	スパッタリング	0.1
実施例 21	6	Mo	メッキ	0.1
実施例 22	6	Nb	スパッタリング	0.1
比較例 7	100	—	—	—

【0062】この被覆した立方晶窒化硼素粒子が30体積%になるように、前記混合粉末に加えて混合した。この粉末を、試験例2と同様の条件で減圧窒素雰囲気下で焼結し、実施例19～22を作製した。また、前記混合粉末のみを焼結して作製したサーメットからなる比較例7も作製した。これらの焼結体から試験例1と同様にして試験試料を作製し摩耗試験を行った。この結果を、表5に示すように、摩耗量割合は、実施例19は4、実施例20～22は6であり、Mo、Nbを被覆した場合にも優れた耐摩耗性を得ることができることを確認した。

【0063】(試験例7) 平均粒径 $5\mu\text{m}$ のWC粉末に平均粒径 $2\mu\text{m}$ のCo粉末が5重量%になるように配合して、その粉末をアトライターにより混合粉碎した。この混合粉末に試験例6の実施例19で用いた被覆された立方晶窒化硼素粒子を20体積%混合し、内径100mmの黒鉛型に充填した。但し、黒鉛型にはあらかじめ表6に示す超合金または鋼の円板を試験例4と同様に敷いた。

【0064】

【表6】

No.	積層の構成	圧縮残留応力(MPa)
実施例 23	WC-15重量%Co	500
実施例 24	第一層: WC-15重量%Co 第二層: WC-35重量%Co 第三層: SCM415	400
比較例 8	なし	50

【0065】すなわち、実施例23は、WC-15重量%Co超合金粉末、実施例24は、第三の円板であるSCM415製鋼の上に第二、第一とWC-35重量%Co超合金粉末、WC-15重量%Co超合金粉末を順に積層して充填したもので、その上に前記の20体積%立方晶窒化硼素粒子を混合したWC-5重量%Co超合金粉末を充填した。

【0066】そして、0.01トル(Torr)以下の真空中で圧力40MPaを負荷しながら、ON時間が80msec、OFF時間が20msecの矩形パルス電流で実施例23、24、比較例8(立方晶窒化硼素含有超硬粉末のみ)を通電加圧焼結した。昇温パターンは8分間で1340℃まで昇温、その温度で5分間保持して、毎分40℃の速度で冷却した。

【0067】このようにして作製した焼結体である実施例23、24、比較例8の材料をSCM415製部材に金属ローを用いてロー付け接合した。なお、実施例23の材料はWC-15重量%Co超合金の面、実施例24の材料はSCM415の面を、各々SCM415製部材に金属ローを用いてロー付け接合したものである。その結果、比較例8の材料には、割れが生じ、良好な接合ができなかったが、実施例23、24の材料の材料は割れが生じることなく接合ができた。

【0068】これは、実施例23、24の材料の立方晶窒化硼素含有層には表6に示す圧縮残留応力が導入され、下層に熱膨張係数の大きい強靱な超合金の層が積層されていた結果、ロー付け時にSCM415製部材との間に生じた熱応力が緩和され、熱亀裂の発生が防止で

きたためと考えられる。従って、立方晶窒化硼素含有硬質部材の熱膨張係数を大きくすることを目的に、熱膨張係数の大きい超硬合金粉末、または鋼の少なくとも1つを積層し、同時焼結することが望ましい。

【0069】(試験例8) 平均粒径 $100\mu\text{m}$ の WS_2 、 MoS_2 、平均粒径 $5\mu\text{m}$ のWC、平均粒径 $1\mu\text{m}$ のCo粉末、平均粒径 $30\mu\text{m}$ の立方晶窒化硼素粒子を準備し、WC-10重量%Co-10重量% (WS_2 もしくは MoS_2)-20体積%立方晶窒化硼素となるように配合して、ボールミルで混合し、焼結用粉末を準備した。これらの粉末を試験例4の条件で通電加圧焼結し、実施例25 (WS_2 含有)、実施例26 (MoS_2 含有)の試料を作製した。

No.	摩耗量割合	摩耗係数
実施例 25	34	0.15
実施例 26	42	0.15
実施例 27	100	0.21

【0072】その結果を表7に示す。表7の結果より、 WS_2 および MoS_2 を添加した実施例25、26は非常に優れた耐摩耗性と低い動摩擦係数を示すことが明らかである。

【0073】

【発明の効果】超硬合金又はサーメットのマトリックス

また、同様にして、WC-10重量%Co-20体積%立方晶窒化硼素の組成の粉末を準備し、試験例4の条件で通電加圧焼結し、実施例27の焼結体を作製した。

【0070】そして、実施例25、26、27の試料を、ピンオンディスク試験機を用いて、相手材をAlボール、試験片の回転速度を $3\text{m}/\text{min}$ 、圧力を10ニュートン(N)として、60分間、大気中で摩耗量と動摩擦係数の測定を行った。なお、摩耗量の測定結果は、実施例27の試験片の摩耗量を100とした摩耗量割合で表した。

【0071】

【表7】

中に適正な厚さの被覆膜を有する平均粒径 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ の立方晶窒化硼素粒子を分散したものを、超硬合金及び又はサーメットに液相が生成する条件下で通電加圧焼結製造することにより、立方晶窒化硼素粒子が脱落しにくく、耐摩耗性に優れた立方晶窒化硼素含有硬質部材を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

B 2 2 F 7/00
7/08
C 0 1 B 21/064
C 2 2 C 29/02
29/04

C 0 1 B 21/064
C 2 2 C 29/02
29/04
B 2 2 F 3/14
3/24

M
A
B
1 0 1 B
1 0 2 A